

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 892.996

N° 1.321.699

Classification internationale: B29 j — C 13 l



Méthode de préparation des produits d'amidon gélatinisés homogènes.

Société dite : A. E. STALEY MANUFACTURING COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 2 avril 1962, à 12<sup>h</sup> 42<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 11 février 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 12 de 1963.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 3 avril 1961, sous le n° 100.354, aux noms de MM. Thomas F. PROTZMAN et John Allen WAGONER.)

La présente invention concerne en général une méthode perfectionnée pour préparation des produits d'amidon gélatinisés homogènes n'ayant pas de biréfringence ni la structure granulaire de l'amidon. Plus particulièrement, elle a pour objet une méthode caractérisée par le traitement mécanique intense ou le cisaillement mécanique intense de la matière première amidon à une température et à une pression élevées en présence d'une proportion minime d'un agent de gonflement de l'amidon.

L'invention a pour objet une nouvelle méthode de fabrication des produits d'amidon gélatinisés homogènes qui, comparativement aux méthodes conventionnelles, donne un intervalle plus étendu de propriétés physiques des produits, et qui est encore plus facile à contrôler pour donner un produit très uniforme ayant des propriétés choisies. Un autre objet concerne une nouvelle méthode continue de fabrication des produits d'amidon gélatinisés homogènes, de façon commode et économique, à l'aide d'appareils disponibles qui n'ont pas été utilisés jusqu'à présent dans le traitement de l'amidon. Un autre objet concerne une méthode rapide de fabrication des produits d'amidon modifiés sous forme gélatinisée homogène, par un traitement mécanique intense d'un mélange de matière première amidon, de réactifs modifiant l'amidon et d'une proportion minime d'un agent de gonflement de l'amidon, à une température et à une pression élevées. D'autres objets apparaîtront à la description qui suit de l'invention.

La figure ci-jointe est une vue schématique montrant en élévation latérale un appareil approprié pour la mise en œuvre de la présente méthode.

Les expressions « réactifs modifiant l'amidon » « agents de gonflement de l'amidon », « matière première amidon » et « solubilité dans l'eau à froid » sont définies comme suit :

*Réactif modifiant l'amidon.* — C'est un réactif

chimique capable de réagir avec l'amidon brut dans les conditions de la présente méthode pour donner un produit d'amidon dont les propriétés de la pâte, en particulier celle de la pâte formée avec de l'eau, diffèrent des propriétés correspondantes de la pâte de la matière première amidon apparentée. Les réactifs modifiant l'amidon sont divisés commodément en deux groupes : 1° Les réactifs modifiant l'amidon du type conventionnel qui ont une action hydrolytique ou hydrolytique par oxydation et qui altèrent les propriétés de la pâte du produit d'amidon beaucoup plus par la réduction du poids moléculaire que par la substitution dans la chaîne de l'amidon, et 2° les réactifs de formation de dérivés de l'amidon, généralement ceux qui forment des éthers ou des esters par réaction avec les groupes hydroxyle de l'amidon, et qui exercent leur action de modification de la pâte principalement par la substitution dans la chaîne de l'amidon. Ainsi les amidons modifiés à l'acide et les amidons oxydés sont des amidons modifiés conventionnels; les éthers d'amidon et les esters d'amidon sont des amidons dérivés.

*Agent de gonflement de l'amidon.* — C'est une matière pouvant être une solution ou une substance pure, qui pénètre ou se dissout dans les granules d'amidon ou dans les petites particules de la matière première amidon à 125-250 °C et qui fait gonfler les granules ou les particules de plusieurs fois leur grosseur initiale ou qui provoque leur désintégration en fragments plus petits. Le terme « plastifiant » utilisé est synonyme du terme « agent de gonflement de l'amidon ».

*Matière première amidon.* — La matière première amidon applicable au présent procédé est un amidon naturel cireux ou non cireux, dérivé des racines, des tiges ou des fruits de plantes. Elle peut également être constituée d'une dextrine, d'un amidon modifié conventionnel ou d'un amidon dérivé. La

dextrine peut être obtenue par l'application de la chaleur à l'amidon apparenté en l'absence d'un catalyseur de dextrination, tel qu'un acide par exemple, ou en présence de ce catalyseur. Les exemples d'amidons modifiés conventionnels sont les amidons bouillant sans s'épaissir obtenus par chauffage d'une bouillie aqueuse d'amidon naturel, au-dessous de la température de gélatinisation, avec un acide minéral d'une part et avec un agent oxydant, par exemple un hypochlorite alcalin, d'autre part. Les amidons dérivés typiques sont les esters d'amidon, par exemple l'acétate d'amidon et le propionate d'amidon, et les éthers d'amidon, par exemple les dérivés hydroxyéthyle, carboxyméthyle et cyanaéthyle. Dans la présente méthode, la matière première amidon est généralement sous la forme de granules d'amidon initiaux, mais elle peut être aussi un produit d'amidon préalablement gélatinisé. Les produits d'amidon gélatinisés, par exemple les amidons naturels gélatinisés, sont commodément et économiquement modifiés ou transformés en dérivés par la présente méthode. Il n'est pas nécessaire de raffiner fortement la matière première amidon, c'est-à-dire que celle-ci peut contenir de petites proportions de matières étrangères telles que la protéine, les corps gras et les fibres. De même elle peut être constituée d'un mélange de deux ou plusieurs types précités.

*Solubilité à froid dans l'eau.* — La solubilité à froid dans l'eau des produits d'amidon modifiés gélatinisés est le pourcentage en poids de produit (substance sèche) qui se dissout dans l'eau à 25 °C par le procédé suivant : 1 g de produit d'amidon moulu jusqu'à une grosseur inférieure à 0,42 mm est secoué pendant 2 heures avec 50 g d'eau distillée à 25 °C dans un ballon Kohlrausch de 100 cm<sup>3</sup> à l'aide d'une secoueuse Burrell. De l'eau est ensuite ajoutée dans le ballon jusqu'au repère 100 cm<sup>3</sup> le contenu est mélangé intimement, transféré dans un tube de centrifugeuse à fond rond de 250 cm<sup>3</sup> et centrifugé pendant 15 mn à 2 000 tr/mn. Une partie aliquote de 25 cm<sup>3</sup> du centrifugat limpide est transférée dans une casserole d'aluminium tarée et évaporée jusqu'à siccité sur un bain-marie. Le disque résultant est ensuite séché jusqu'à poids constant dans une étuve à 110 °C. Le poids de la matière sèche dans la casserole, multiplié par 400 et divisé par le poids de la substance sèche de l'échantillon initial, représente la solubilité dans l'eau à froid du produit d'amidon.

Dans la fabrication des produits d'amidon gélatinisés, il est de pratique courante de sécher sur des cylindres chauds une pâte d'amidon aqueuse préalablement préparée. Une variante de cette pratique consiste à alimenter une suspension fluide de granules d'amidon non gélatinisés et d'un liquide gonflant l'amidon, de préférence l'eau ou une solution aqueuse, dans les cylindres chauds dans les-

quels la bouillie est d'abord transformée en une pâte de granules d'amidon gélatinisés et le liquide est ensuite évaporé de la pâte pour donner un produit solide. Alternativement, il est conventionnel de sécher par pulvérisation ou de sécher par vaporisation une pâte d'amidon ou de faire coaguler la matière d'amidon dans cette pâte en mélangeant la pâte aqueuse avec un liquide miscible à l'eau qui n'est pas un agent de gonflement de l'amidon tel que l'acétone ou le méthanol.

La préparation des produits d'amidon gélatinisés homogènes par les méthodes conventionnelles présentent plusieurs inconvénients. La méthode courante à cylindres chauds, la plus utilisée, ne donne pas un produit homogène à moins que l'on ait formé une pâte d'amidon avec de l'eau chaude au préalable ou à moins qu'une bouillie plutôt diluée d'amidon et d'eau ne soit alimentée seulement dans les cylindres. Dans l'un ou l'autre cas, la vitesse de production est faible par unité de coût d'investissement et le coût du traitement par unité de quantité de produit final est élevé. De plus, les surfaces des cylindres et les lames de raclage associées ou les couteaux racleurs s'usent rapidement ce qui conduit à de gros frais d'entretien et de remplacement. Les méthodes de séchage par pulvérisation et par vaporisation donnent des produits poudreux fins qui sont généralement difficiles à redisperser dans l'eau sans formation de grumeaux indésirables. Les coûts du procédé de séchage par pulvérisation sont élevés du fait que la méthode est limitée aux pâtes assez fluides, c'est-à-dire les pâtes qui contiennent rarement plus de 30 % de solides d'amidon en poids. La méthode de déshydratation de la pâte est coûteuse étant donné qu'il y a des pertes inévitables de liquide déshydratant et que le coût de la récupération du liquide en vue de sa réutilisation est appréciable.

Les inconvénients se rencontrent également dans la préparation des produits d'amidon modifiés gélatinisés par les méthodes conventionnelles. L'amidon non gélatinisé peut être modifié tout en gardant la forme de granules, mais la réaction de modification est généralement lente car la température doit être maintenue au-dessous de la température de gélatinisation de l'amidon modifié, qui est généralement inférieure à celle de l'amidon apparenté car il faut un certain temps pour que le réactif modifiant pénètre dans les granules. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.516.633 du 25 juillet 1950 mentionne un temps de réaction de 8-24 heures dans la préparation des éthers hydroxyéthyliques d'amidons de céréales non gélatinisés à partir de l'oxyde d'éthylène et d'une suspension aqueuse d'amidon. Un autre exemple de vitesse de réaction lente dans la préparation d'un amidon modifié non gélatinisé concerne un temps de réaction de 8-12 heures

requis dans la préparation conventionnelle de l'amidon de maïs bouillant sans s'épaissir modifié à l'acide. Alternativement, on peut d'abord former une pâte d'amidon, généralement avec de l'eau, puis on la met à réagir avec le réactif modifiant l'amidon. Toutefois, ce procédé présente peu d'avantage sur l'autre. La viscosité de la pâte d'amidon non modifié augmente si rapidement avec la teneur en solides d'amidon que les pâtes contenant plus de 20 % en poids environ de solides d'amidon ne peuvent pas être agitées de façon satisfaisante et transportées par les appareils conventionnels, et la haute teneur en eau ou autre liquide dans la pâte conduit à de grands frais de séchage ou de récupération de produit. La préparation des produits d'amidons modifiés gélatinisés par modification d'abord de l'amidon sous forme de granules puis formation d'une pâte avec les granules récupérés et séchage de la pâte, présentent divers inconvénients : 1° Une perte sensible d'amidon soluble dans l'étape de modification des granules, et 2° l'inconvénient que présentent les étapes séparées de formation de la pâte et de séchage.

Un inconvénient supplémentaire des méthodes conventionnelles de préparation des produits d'amidons modifiés gélatinisés provient de l'opération à la pression atmosphérique. Cette caractéristique limite les réactifs modifiants à ceux ayant des tensions de vapeur modérées à la température de réaction choisie, ou bien elle conduit à des pertes sensibles de réactifs volatils, ou à une installation coûteuse de moyens pour résoudre le problème de la pression de vapeur.

On a découvert selon l'invention que les produits d'amidon complètement gélatinisés peuvent être commodément et économiquement préparés par le traitement mécanique ou le cisaillement mécanique intense d'un mélange de matière première amidon avec une proportion minime de plastifiant, à une température et à une pression élevées, pendant un temps moyen pour donner une masse fluide homogène puis par le transfert de la masse fluide chaude dans une zone à pression et température réduites. Le temps de réaction ou la durée du traitement dans la présente méthode est seulement une petite fraction de temps requis pour préparer les produits d'amidons modifiés gélatinisés par les méthodes de la technique antérieure. Ce temps peut être aussi court que 0,5 mn et dépasse rarement 5 mn. La pression dans la zone à pression réduite est de préférence la pression atmosphérique mais elle peut être supérieure ou inférieure à cette valeur, et la température est de préférence au plus celle fournie par l'évaporation du plastifiant et d'autres matières volatiles de la matière extrudée. La masse fluide chaude est transférée de la zone de traitement dans une zone à pression réduite, de préférence à travers un orifice ou une filière

qui façonne la masse en fils, rubans ou filaments minces ayant des rapports surface/volume élevés favorisant l'évaporation des composants volatils.

On a également découvert selon l'invention que la vitesse de la réaction entre la matière première amidon et le réactif modifiant l'amidon à une température donnée est fortement accélérée dans la présente méthode. La vitesse croît apparemment en raison du fait du traitement ou du cisaillement intense du mélange réactionnel à la pression et à la température spécifiées.

Pour que la méthode soit efficace, le traitement ou le cisaillement du mélange d'amidon doit être suffisamment intense pour élever adiabatiquement la température du mélange d'au moins 50 °C. Dans plusieurs cas, par exemple, lorsque le rapport en poids entre la matière première d'amidon et le plastifiant est d'environ 2,5 à 1 l'intervalle de température de traitement désiré de 150-160 °C est obtenu sans chauffage supplémentaire, c'est-à-dire que l'élévation de la température de la masse travaillée, due au traitement mécanique seul est d'au moins 100-120 °C. Dans certains cas, toutefois, l'élévation de température due au traitement mécanique peut être supérieure à celle désirée et le refroidissement devient alors nécessaire. La présente méthode envisage à la fois le chauffage supplémentaire et le refroidissement de la masse traitée pour donner le contrôle de température désirée.

La présente méthode possède les avantages importants suivants sur les méthodes de la technique antérieure : 1° Le coût par unité de produit est beaucoup moins élevé que le séchage par pulvérisation et est sensiblement moins élevé que le séchage par cylindres chauds; 2° Par comparaison avec le séchage par pulvérisation et par vaporisation, elle fournit un produit non poudreux qui se disperse dans l'eau après un broyage approprié sans formation de grumeaux indésirables; 3° Elle est plus souple quant à l'intervalle de propriétés physiques du produit; 4° Elle réduit notablement le temps de production pour les produits d'amidons modifiés gélatinisés; 5° Elle est plus facile à contrôler pour obtenir un produit ayant des propriétés choisies uniformes; 6° Elle est basée sur l'emploi des appareils compacts particulièrement avantageux dans les cas où l'espace est limité et 7° Elle élimine les pertes d'amidons solubles dans la modification conventionnelle des amidons gélatinisés.

Une caractéristique importante de la présente méthode est la combinaison du traitement mécanique intense du mélange de matière première amidon et de plastifiant à une température élevée. Grâce à cette caractéristique, une désintégration complète ou une gélatinisation complète des granules d'amidon est obtenue durant le traitement mécanique pour des teneurs en plastifiant sensiblement

inférieures à celles requises pour la gélatinisation équivalente par les méthodes de la technique antérieure. La faible quantité requise de plastifiant en particulier l'eau, constitue un avantage supplémentaire de la présente méthode.

Le traitement mécanique nécessaire du mélange d'amidon dans la présente méthode est commodément effectuée à l'aide d'une extrudeuse du type à vis pour matière plastique. Un tel appareil, représenté schématiquement sur le dessin fournit un traitement mécanique intense continu à une température et à une pression élevées, avec un contrôle facile et précis des conditions de traitement.

L'eau est l'agent de gonflement de l'amidon préféré, ou le plastifiant pour la matière première amidon dans la présente méthode, car elle est peu coûteuse et a un bas point d'ébullition. Etant donné que le point d'ébullition normal de l'eau (100 °C) est inférieur à la limite inférieure de la température de traitement mécanique dans la présente méthode, une proportion sensible d'eau se vaporise rapidement de la masse plastique fluide lorsqu'elle est transférée dans la zone à pression réduite. Cette élimination commode d'une certaine quantité du plastifiant préféré du produit d'amidon gélatinisé et le gonflement associé ou dilatation du produit constitue des avantages importants de la présente méthode. D'autres plastifiants appropriés comprennent les suivants : formamide, éthylènediamine, diméthylsulfoxyde, pyrrolidine urée, pipérazine, glycérol, éthylèneglycol, sorbitol, propylèneglycol, hydrate de chloral et diméthylformamide. Les mélanges de deux ou de plusieurs plastifiants peuvent être utilisés. Les plastifiants ayant des points d'ébullition sensiblement supérieurs à 100 °C et qui se vaporisent moins que l'eau peuvent, si on le désire, être séparés du mélange réactionnel par des méthodes connues, par exemple par séchage sous vide ou par extraction avec un solvant sélectif tel que l'acétone ou le méthanol. En général toute matière inerte, qu'elle soit une solution ou une substance pure, est un agent de gonflement de l'amidon approprié si elle pénètre ou se dissout dans les particules de la matière première amidon (en général un amidon naturel ou un amidon modifié sous forme de granules initiaux), à la température de traitement, et fait gonfler les particules ou provoque leur désintégration en fragments plus petits. Le terme « matière inerte » désigne une matière qui ne s'hydrolyse pas, ne s'oxyde pas, n'est pas transformée en un dérivé ou ne réagit pas chimiquement avec la matière première amidon dans les conditions opératoires de la présente méthode.

A la température élevée et en présence du plastifiant, le mélange de matière première amidon et de plastifiant (plus le réactif modifiant l'amidon lorsque celui-ci est présent), est transformé en une

masse fluide visqueuse homogène par le traitement mécanique dans la présente méthode. Il n'est pas nécessaire que le plastifiant ou l'agent de gonflement de l'amidon soit chimiquement inerte aux réactifs modifiant l'amidon utilisés dans la présente méthode. Par exemple, le glycérol est un plastifiant approprié malgré sa réactivité vis-à-vis des réactifs estérifiant et étherifiant l'amidon.

La proportion optimum de plastifiant dans la présente méthode varie avec le type d'amidon, la température et la pression. En général, une haute teneur en plastifiant est requise pour l'amidon naturel ou pour un amidon modifié conventionnel, plus que pour un amidon dérivé, et moins de plastifiant est requis lorsque la température et/ou la pression augmentent. La proportion minimum de plastifiant est d'environ 22 % en poids de substance sèche de matière première amidon et la proportion maximum est d'environ 67 %. Cet intervalle de proportion s'applique aux mélanges de plastifiants également et inclut la teneur en humidité de la matière première amidon. Au-dessus de la proportion maximum utile de plastifiant, les effets promoteurs de la réaction et désintégrateurs des granules du traitement mécanique diminuent rapidement. Ceci semble être dû au cisaillement réduit par suite de l'accroissement de la plasticité. De plus, la dernière séparation du plastifiant du produit d'amidon gélatinisé pour donner une matière sèche broyable devient un problème. Au-dessous de la proportion minimum de plastifiant, la condition fluide nécessaire n'est pas atteinte dans les conditions de la présente méthode et le traitement du mélange d'amidon requiert une consommation excessive d'énergie et un entretien excessif de l'appareillage. L'intervalle préféré des proportions de plastifiant en général, et de l'eau en particulier, est d'environ 28 % à environ 40 % en poids de la matière première amidon sous forme de substance sèche.

La limite supérieure pratique de la pression de réaction dans la présente méthode est déterminée par l'appareillage pratique disponible pour le traitement mécanique requis, et cette limite est supérieure à 1 400 kg/cm<sup>2</sup>. La limite inférieure de la pression est la pression de vapeur autogène du mélange d'amidon à la température de réaction.

Un grand intervalle de proportion en poids entre l'agent modifiant l'amidon et la matière première amidon est acceptable dans la présente méthode. Par exemple les produits d'amidons modifiés utiles peuvent être obtenus par la réaction d'une matière première amidon avec une quantité aussi faible que 0,01 % en poids d'acide chlorhydrique gazeux, 0,1 % en poids d'épichlorhydrine et 0,5 % en poids de persulfate de potassium. Par contre, les proportions en poids beaucoup plus élevées de réactifs modifiant l'amidon du type formant

des dérivés de l'amidon peuvent être utilisées dans la présente méthode. Les mélanges contenant de 15 à 25 parties en poids de réactifs chimiques tels que la bêta-propiolactone, l'acétate de vinyle, l'anhydride butyrique et le monochloracétate de sodium pour 100 parties en poids de substance sèche de matière première amidon, réagissent facilement et rapidement dans la présente méthode. Des proportions en poids encore supérieures de réactifs modifiant l'amidon allant jusqu'à 50 % environ de la matière première amidon (substance sèche) peuvent être utilisées dans la réaction avec la matière première amidon, avec un temps de traitement mécanique maximum.

La limite supérieure de la température de traitement mécanique dans la présente méthode est d'environ 250 °C. Au-dessus de cette valeur, les inconvénients de coloration du produit et de dégradation thermique ne contrebalancent pas les avantages de l'accroissement de la plasticité de l'amidon et de la rapidité de la réaction entre la matière première amidon et le réactif modifiant l'amidon. La limite inférieure de la température de traitement est d'environ 125 °C. Cette température minimum, en combinaison avec le cisaillement et l'agent de gonflement de l'amidon est requis pour désintégrer les particules individuelles de matière première et pour transformer le mélange d'amidon en une masse fluide homogène désirée.

L'extrudeuse conventionnelle du type à vis pour matière plastique, illustrée schématiquement sur le dessin est un excellent appareil pour la mise en œuvre de la présente méthode car elle fournit un traitement mécanique intense continu de la matière première amidon (avec ou sans réactif modifiant l'amidon) et l'agent de gonflement de l'amidon à une température et à une pression élevées, avec un contrôle facile et précis des conditions de traitement. Elle fournit également, avec sa filière, un moyen commode pour transférer la masse fluide chaude traitée de produit d'amidon gélatinisé sous la forme de fils, de rubans ou de filaments minces de la zone à température et pression élevées dans une zone à température et pression sensiblement réduites.

Comme indiqué précédemment, la présente méthode est applicable aux matières premières amidons en général c'est-à-dire à l'amidon naturel, ou à l'amidon modifié conventionnel ou à l'amidon dérivé sous forme de granules initiaux ou sous forme d'un produit complètement ou partiellement gélatinisé. En général, la présente méthode est applicable à toute matière première amidon qui forme une pâte ou se gélatinise avec un agent de gonflement de l'amidon dans les conditions de la présente méthode.

Les produits d'amidon obtenus conformément à la présente invention présentent la propriété com-

mune d'être sous la forme d'une pâte ou sous une forme gélatinisée. Ils sont dénués de biréfringence et de structure granulaire de l'amidon. Ils peuvent contenir sensiblement toute la teneur en plastifiant initiale du mélange broyé, ou seulement une partie de cette teneur. De préférence, la teneur en plastifiant du produit fini est ajustée dans l'intervalle de 10-15 % en poids, soit par vaporisation rapide lorsque le produit émerge de la zone de traitement, soit par séchage subséquent ou extraction par un solvant volatil sélectif par exemple le méthanol ou l'acétone. Les produits contenant la teneur en plastifiant préférée sont des solides friables à la température ambiante qui peuvent être facilement broyés en poudre ne s'agglomérant pas, et ayant une grosseur de particules choisie. A une teneur en plastifiant de 10-15 % et à une grosseur de particules de 0,25-0,42 mm, tous les produits se dissolvent ou se dispersent dans une certaine mesure dans 10 parties en poids d'eau à 25 °C. Tous les produits ne contenant pas moins de 22 % environ de plastifiant, basés sur la substance sèche d'amidon, peuvent être traités de façon répétée et chauffés conformément à la présente méthode pour augmenter le degré de modification initial ou pour y superposer une autre modification de la matière première amidon. La solubilité à froid dans l'eau des produits d'amidon gélatinisés varie d'une grande valeur à une faible valeur. De même, l'aspect et la viscosité des pâtes à l'eau chaude varient d'un produit à un autre. La solubilité dans l'eau et les propriétés de la pâte à l'eau des produits dépendent principalement des conditions de traitement, et de la nature de la matière première amidon apparentée et du réactif modifiant l'amidon.

La température et la teneur en plastifiant du produit extrudé dépendent de plusieurs facteurs, principalement du type de plastifiant, de la proportion initiale de plastifiant et de la température de traitement. Toutefois, si on le désire, le produit peut être refroidi par des méthodes connues à des températures inférieures à celles obtenues par vaporisation à la pression atmosphérique. De même, si on le désire, la teneur en plastifiant du produit en ce point peut être modifiée, généralement à une valeur inférieure. Ceci peut être effectué par séchage sous vide ou à la pression atmosphérique suivant la volatilité du plastifiant, ou bien il peut être effectué par extraction du plastifiant au moyen d'un solvant sélectif tel que l'acétone ou le méthanol.

Les produits d'amidon gélatinisés obtenus conformément à la présente méthode et ayant des teneurs en plastifiant sensiblement supérieures à l'intervalle préféré de 10-15 % en poids et inférieures à 50 % sont généralement des gels fermes à 25 °C. Certains peuvent être réduits à l'état granulaire fin ou moyennement fin par broyage ou découpage

avec précaution, par exemple en utilisant un hachoir approprié, mais un grand nombre est trop plastique pour être broyé de façon satisfaisante dans des broyeurs à réserve par frottement. Les produits ayant des teneurs en plastifiant dans les proportions supérieures de l'intervalle, par exemple 50-67 % en poids, sont généralement des gels mous à 25 °C, et peuvent être constitués occasionnellement de sirops fortement visqueux.

Les produits d'amidon obtenus conformément à la présente méthode sont utiles dans tous les domaines d'application des produits d'amidon gélatinisés. Par exemple ils sont utiles dans la fabrication et le revêtement du papier, l'apprêtage des textiles, comme boues de forage des puits de pétrole comme amidons de blanchisserie, charges pour pâtes, et briquettes de charbon. L'utilité étendue des produits obtenus conformément à la présente méthode n'est pas limitée aux produits contenant les teneurs préférées ou inférieures de plastifiants; elles s'étendent aux produits ayant des teneurs en plastifiants supérieures acceptables, c'est-à-dire allant jusqu'à 67 % en poids.

La méthode selon l'invention est applicable aux réactifs de formation des dérivés d'amidon et aux réactifs modifiant l'amidon conventionnels en général. Les réactifs solides et liquides qui peuvent être mélangés facilement au préalable avec la matière première amidon et l'agent de gonflement de l'amidon, à la température ambiante à la pression atmosphérique, sont les plus commodes dans la présente méthode mais d'autres réactifs peuvent être utilisés avec succès. Même les réactifs gazeux ou liquides à bas point d'ébullition peuvent être introduits de façon mesurée sous pression dans le mélange de matière première amidon et de plastifiant à l'entrée de la zone de traitement mécanique intense, en particulier à l'extrémité d'alimentation de l'extrudeuse pour matière plastique. Un avantage de la présente méthode est que l'on peut utiliser une grande variété de réactifs sous forme solide, liquide ou vapeur. Les principales modifications conventionnelles de l'amidon sont obtenues par des agents (acides) hydrolytiques ou par des agents oxydants, et en général les amidons dérivés sont des esters ou des éthers. Une liste partielle des grandes classes de réactifs de formation des dérivés d'amidon et des réactifs modifiant l'amidon conventionnels est la suivante: acides minéraux, bases minérales, acides organiques, anhydrides d'acides organiques, halogénures d'acides organiques, monomères vinyliques, lactones, peroxydes, peracides, sels de peracides, hypohalites (par exemple hypochlorite de sodium), composés azo, amines, composés d'ammonium quaternaire, aldéhydes, halogénures d'acides minéraux et composés époxy.

Les exemples particuliers de réactifs modifiant l'amidon du type conventionnel sont les suivants:

acides minéraux, par exemple chlorhydrique, sulfurique, phosphorique; acides organiques, par exemple acétique, oxalique, benzoïque, lévulinique; agents oxydants, par exemple hypochlorite de sodium, hypochlorite de calcium, permanganate de potassium, persulfate de potassium, perborate de sodium, eau oxygénée, peroxyde de benzoyle, acide hypochloreux.

Les exemples de réactifs de formation des dérivés d'amidon sont les suivants: agents acylants - anhydrides d'acides carboxyliques, par exemple anhydride acétique, anhydride n - butyrique, anhydride succinique, anhydride isatoïque, anhydride quinolinique, anhydride phtalique, halogénures d'acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques, par exemple chlorure de n - butyryle, chlorure de benzènesulfonyl et oxychlorure de phosphore respectivement; bêta - propiolactone et phénylisocyanate; vinyliques d'acides gras, par exemple acétate de vinyle, n - butyrate de vinyle; cétène; agents d'éthérification monofonctionnels, acides gras monohalogénés, par exemple acide monochloracétique, acide alpha - bromopropionique; halohydrines, par exemple éthylène chlorhydrine, propylènechlorhydrine, glycéryl - alpha - chlorhydrine; monoépoxydes d'alkylène vicinaux par exemple oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, 3 - diéthylamino - 1,2 - époxyp propane, 3 - dibutylamino - 1,2 - époxyp propane, N - (2,3 - époxy - propyl) - pipéridine, N,N (2,3 - époxyp propyl) - méthylaniline, oxyde de cyclohexane, oxyde de styrène; monohalogénures d'alkyle, par exemple chlorure de méthyle, chlorure d'éthyle, chlorure de bêta - diéthylaminoéthyle, chlorure de bêta - méthylaminoisopropyle, chlorure de bêta - diméthylamino - éthyle, esters alkyliques naturels d'oxyacides minéraux polybasiques, par exemple sulfate de diméthyle, sulfate de diéthyle, borate de triisopropyle, phosphate de tributyle, orthosilicate de tétraéthyle, phosphite de triéthyle; imines, par exemple éthylèneimine, propylèneimine; composés acryliques, par exemple acrylonitrile, acrylamide, méthacrylamide, acroléine, acrylate d'éthyle, acrylate de méthyle, acrylate de n - butyle; agents d'éthérification polyfonctionnels - épichlorhydrine, dibromure d'éthylène, diépoxyde de butadiène.

En général, les réactifs de formation de dérivés d'amidon exigent une condition de réaction alcaline ou un catalyseur alcalin pour amorcer leur réaction avec la matière première amidon. Les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux tels que la soude, le carbonate de potassium et l'hydroxyde de calcium peuvent convenir. Les sels alcalins des acides faibles tels que le silicate de sodium et l'aluminate de sodium peuvent être utilisés. Les bases organiques telles que les amines tertiaires et les hydroxydes d'ammonium quaternaire sont également des catalyseurs efficaces. Par



contre, le catalyseur peut être un acide (par exemple acide sulfurique ou un sel neutre (par exemple chlorure de sodium) ou bien il peut être omis dans certaines réactions. En règle générale, le même catalyseur, ou le même pH de réaction, qui convient pour la méthode de réaction conventionnelle convient également dans la présente méthode.

La description qui suit de la présente méthode est donnée en référence au dessin ci-joint illustrant de façon schématique une extrudeuse conventionnelle du type à vis pour matière plastique. L'extrudeuse comporte un long cylindre 1, creux uniforme, portant une vis 2 ajustée de façon serrée. La paroi 3 du cylindre est réalisée en un métal qui supporte des pressions internes élevées de l'ordre de  $1400 \text{ kg/cm}^2$ , et elle est fermement reliée à un bâti lourd 18. La vis est entraînée en rotation par un moteur (non représenté) par l'intermédiaire d'un engrenage réducteur approprié 4. Le rapport entre la longueur et le diamètre de la vis dépasse habituellement 6 : 1 et des rapports aussi élevés que 36 : 1 peuvent être employés. Les rapports préférés sont compris dans l'intervalle de 12 : 1 à 24 : 1. La paroi du cylindre présente une ouverture 5 voisine de l'une des extrémités, à travers laquelle le mélange réactionnel de matière première amidon, de plastifiant, de réactif et de catalyseur est alimenté vers la vis. Le mélange réactionnel peut être alimenté dans l'extrudeuse sous une légère pression au moyen d'une vis d'alimentation conventionnelle, comme représentée, équipée d'une trémie 11, d'une vis 12, et d'un cylindre 13 qui est raccordé à l'ouverture 5 de l'extrudeuse. Lorsque la vis de l'extrudeuse tourne dans la direction convenable, le filet continu 6 de la vis déplace le mélange réactionnel le long du cylindre en l'éloignant de l'ouverture 5. Le cylindre est équipé de quatre enveloppes chauffantes électriques contrôlées séparément 7, 8, 9, 10, et dans les grandes unités, la vis peut être creuse et agencée en vue du chauffage interne. Les enveloppes chauffantes électriques peuvent être remplacées par des chemises de vapeur ou autres moyens de chauffage si on le désire. Le cylindre et la vis peuvent également être équipés de moyens de refroidissement par circulation d'un fluide de refroidissement, si on le désire. Si la température désirée du mélange réactionnel n'est pas obtenue par le cisaillement et la compression, de la chaleur est appliquée au cylindre (et à la vis si nécessaire). La combinaison de la chaleur, de la pression et du cisaillement ou du traitement mécanique, transforme le mélange réactionnel initialement granulaire et superficiellement sec en une masse fluide. La masse est mélangée intimement et mastiquée quand elle est refoulée à travers le cylindre par la vis rotative. Du fait du dessin préféré de la vis, dans lequel la hauteur du filet décroît jusqu'à l'extrémité de

décharge de l'extrudeuse, le mélange réactionnel est soumis à une pression croissante, à mesure qu'il se déplace à travers le cylindre et il est ainsi tassé ou comprimé. L'extrémité de décharge est équipée d'une porte d'amont et d'une filière 14. L'eau et d'autres liquides dans le mélange réactionnel restent à l'état liquide bien que la température soit de loin supérieure à leurs points d'ébullition normale, du fait des pressions élevées développées par la vis. La porte d'amont est constituée de deux plaques lourdes à charnières 15, 16 entourant une plaque perforée briseuse 17. La filière façonne le mélange de réaction fluide à mesure que ce dernier quitte l'extrudeuse. La filière est également un orifice qui sert à restreindre l'écoulement de la masse réactionnelle plastique dans une mesure suffisante pour maintenir la pression dans la filière supérieure à la pression de vapeur du mélange. L'emploi d'une filière conventionnelle à l'extrémité de décharge de l'extrudeuse est préféré principalement en raison des avantages obtenus par un façonnage approprié des fils de matière extrudée. La formation de fils, rubans ou filaments fins contribue à une vaporisation rapide du plastifiant et par conséquent au gonflement ou à la dilatation du produit. Toutefois, la présente méthode peut être conduite avec une extrudeuse n'ayant pas de filière conventionnelle ni de porte d'amont équivalente, à l'extrémité de décharge. Par exemple, on peut maintenir le mélange réactionnel à la pression minimum requise et le décharger sous la forme d'un ruban ou d'un fil fin, contribuant ainsi à la vaporisation efficace du plastifiant volatil, en réduisant de façon appropriée la hauteur du filet de la vis à l'extrémité de décharge. Le produit émerge alors sous forme d'un tube à parois minces.

A mesure que la masse réactionnelle fluide émerge de la filière, une portion du plastifiant peut se vaporiser en vapeur. Une vaporisation excessive du plastifiant surchauffé n'a lieu que si la température de sortie est sensiblement supérieure au point d'ébullition du plastifiant. Une vaporisation excessive fait gonfler ou dilater le produit émergeant en une masse poreuse qui prend habituellement la forme d'un ruban ou d'un cordon continu. En même temps, le produit est refroidi et se congèle généralement à l'état solide ou semi-solide.

Les plastifiants à point d'ébullition élevé, par exemple le glycérol et le diméthylsulfoxyde, qui se vaporisent dans une mesure moindre que l'eau par exemple, peuvent être éliminés du produit extrudé par séchage sous vide ou par extraction au moyen d'un liquide volatil, tel que l'acétone, qui dissout le plastifiant sans dissoudre le produit d'amidon.

La vaporisation du plastifiant à bas point d'ébullition surchauffé, par exemple l'eau, du produit

extrudé à la température de réaction supérieure, constitue un avantage important de la présente méthode. Un avantage associé concerne l'abaissement immédiat de la température de produit, qui convertit généralement le fluide extrudé en un produit solide ou semi-solide susceptible d'être transporté sur une courroie mobile, et séché sur cette courroie si nécessaire. Un autre avantage est le séchage associé du produit qui élimine fréquemment la nécessité d'un séchage supplémentaire.

Ainsi, la température élevée utilisée dans la présente méthode remplit trois rôles :

1° Elle aide à la liquéfaction du mélange réactionnel;

2° Elle accélère la réaction entre la matière première amidon et le réactif; et

3° Elle permet la vaporisation commode du plastifiant surchauffé de la masse réactionnelle extrudée.

Si le produit extrudé et refroidi est trop plastique pour le broyage conventionnel, on peut réduire la plasticité par un séchage sous vide conventionnel ou par une extraction à l'aide d'un solvant sélectif approprié. Certains mélanges réactionnels peuvent être si fluides après la vaporisation et le refroidissement à la température ambiante, en raison de la teneur élevée en plastifiant résiduel, qu'ils requièrent une élimination supplémentaire de plastifiant par les méthodes conventionnelles et par les appareillages adaptés à la manipulation de telles matières.

Un avantage important de la présente méthode est la facilité avec laquelle la densité apparente du produit séché et broyé peut être contrôlée dans un intervalle étendu. Ceci est particulièrement vrai pour les produits préparés avec de l'eau comme agent de gonflement de l'amidon ou plastifiant. La densité apparente peut être réglée de deux façons :

1° Par variation de la température d'extrusion et de la proportion en poids de l'eau (ou autres plastifiants à bas point d'ébullition) dans le mélange réactionnel, à ouverture constante de filière, et

2° Par variation de l'ouverture de la filière à température constante et à teneur constante en plastifiant pour obtenir des fils ou filaments extrudés de différentes épaisseurs. Les deux méthodes dépendent des variations dans le gonflement ou dans la dilatation du produit dues à la vaporisation du plastifiant surchauffé. Dans la première méthode, on obtient davantage de gonflement (c'est-à-dire plus de réduction de la densité apparente) en élevant la température d'extrusion ou en augmentant la teneur en plastifiant de la matière extrudée. Dans la seconde méthode, le gonflement croît à mesure que l'épaisseur du fil ou filament

extrudé décroît en raison de la résistance réduite à la vaporisation du plastifiant intérieur.

Les exemples qui suivent sont donnés pour illustrer l'invention. Les parties et les proportions sont comptées en poids à moins d'indications contraires.

*Exemple 1.* — Cet exemple illustre la préparation d'un amidon de maïs bouillant sans s'épaissir, modifié à l'acide, et gélatinisé. L'amidon de maïs naturel du commerce (114 parties) contenant 12 % d'humidité est mélangé avec 20 parties d'acide chlorhydrique aqueux dilué contenant 0,022 partie de HCl. L'amidon acidifié humidifié contient environ 25 % d'eau et le pH de la bouillie dans 10 parties d'eau est d'environ 3,8. L'amidon est alimenté en continu sous une faible pression dans une extrudeuse conventionnelle du type à vis pour matière plastique, représentée schématiquement sur le dessin. La vis a une longueur de 1,57 m, un diamètre de 63,5 mm et un pas d'environ 63,5 mm. Dans les 406 premiers millimètres de la vis (mesurés à partir de l'ouverture d'alimentation), la hauteur du filet de la vis est uniformément de 10,1 mm, c'est-à-dire que le filet hélicoïdal se projette radialement à 10,1 mm au-delà de l'axe de la vis. Dans les 787 mm suivants de la vis, la hauteur du filet décroît uniformément de 10,16 mm à 4,06 mm et dans les 381 mm restants de la vis, la hauteur du filet demeure constante à 4,06 mm. Cette construction de la vis (à filet haut à l'extrémité d'alimentation changeant graduellement en filet bas à l'extrémité de décharge) facilite :

1° L'alimentation de la matière granulaire vers la vis;

2° La compression ou le tassement de la matière alimentée lâche en une masse relativement exempte d'interstices, et

3° La décharge finale du mélange réactionnel sous forme d'un fluide visqueux ou d'un solide plastique.

La vis est entraînée en rotation à une vitesse d'environ 100 tr/mn par un moteur électrique (non représenté) équipé de moyens d'entraînement à vitesse variable dont le pignon engage la grande roue 4 reliée de façon montrée à la vis. Le cylindre de l'extrudeuse est équipé de 4 enveloppes chauffantes électriques 7, 8, 9, 10 contrôlées chacune indépendamment des autres par un rhéostat. La vis est creuse depuis son extrémité d'entraînement jusqu'à quelques centimètres de son autre extrémité (creux non représenté sur le dessin), de sorte qu'elle peut être chauffée ou refroidie par une circulation appropriée de fluide. Dans cet exemple, la chaleur n'est pas appliquée à la vis par les enveloppes chauffantes ni par le creux de la vis. Le travail effectué sur le mélange d'amidon par la vis développe suffisamment de chaleur pour convertir le mélange en une masse fluide et élever sa température à environ 155 °C à l'extrémité de



décharge de l'extrudeuse. Les pressions indiquées par des manomètres (non représentés) mesurant la pression du mélange réactionnel au voisinage du point moyen de la vis et à la porte d'amont 15, 16 sont de 2,39 et 42 kg/cm<sup>2</sup> respectivement. Le produit réactionnel fluide est forcé à travers la plaque perforée 17 dans la porte d'amont et à travers la filière 14, celle-ci étant constituée d'un conduit cylindrique de 6,35 mm de diamètre et de 158 mm de longueur. Le temps de séjour dans l'extrudeuse est d'environ 0,75 mn et le débit de production de produit final (10 % d'humidité) est d'environ 72,5 kg/h. Aussitôt qu'il sort de la filière, le produit se dilate en un fil continu très poreux de matière solide congelée. La dilatation est provoquée par la vaporisation de l'eau surchauffée en vapeur et s'accompagne d'un refroidissement rapide du produit. Le fil continu de produit congelé poreux est transporté par une courroie mobile à travers une unité combinée de refroidissement et de séchage dans laquelle il est refroidi à la température ambiante environ et séché à une teneur en humidité finale d'environ 12 % par un courant d'air froid sec. Le produit qui est cassant et friable à ce stade est concassé à une grosseur inférieure à 0,42 mm. Il est soluble à 26 % dans l'eau froide et se disperse complètement dans l'eau chaude, formant une pâte à faible viscosité moyennement acide à 11 % de solides. La pâte fluide devient un gel ferme par refroidissement à la température ambiante et vieillissement pendant 24 heures. Les propriétés du produit sont similaires à celles d'un amidon de maïs commercial bouillant sans s'épaissir, fortement modifié à l'acide.

15 exemples supplémentaires sont donnés dans les tableaux I et II qui suivent. Tous les exemples sont basés sur la même extrudeuse et sur la même technique générale utilisées à l'exemple 1. La matière première amidon oxydée dans l'exemple 8 a une viscosité Saybolt sur 15 g de 60, la matière première amidon dans l'exemple 9 est préparée en formant une pâte de matière première amidon oxydée de l'exemple 8 et en séchant la pâte sur des cylindres chauds et la matière première amidon dans l'exemple 11 est préparée conformément à l'exemple 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.516.634 du 25 juillet 1950.

Les nombres séparés par des virgules des noms de matières dans les 4 premières colonnes du tableau I désignent les parties en poids. Les pâtes à l'eau chaude qui figurent à la colonne 3 du tableau II sont préparées en agitant 10 parties du produit avec 90 parties d'eau à 95 °C.

(Voir tableaux I et II, pages 10 et 11)

*Exemple 17.* — Cet exemple illustre la préparation d'un amidon de maïs non modifié gélatinisé.

L'amidon de maïs naturel du commerce (114 parties) contenant 12 % d'humidité est mélangé à 16 parties d'eau. L'amidon humidifié contient 23 % d'eau (soit 30 % calculés sur la matière sèche). L'amidon humidifié est alimenté en continu sous une légère pression dans une extrudeuse conventionnelle du type à vis pour matière plastique décrite à l'exemple 1. La vis tourne à 40 tr/mn. Le travail effectué par la vis sur le mélange d'amidon développe suffisamment de chaleur pour convertir le mélange en une masse fluide et porter sa température à environ 175 °C à la porte d'amont de l'extrudeuse. La pression indiquée par un manomètre (non représenté sur le dessin) mesurant la pression à la porte d'amont 15, 16, est d'environ 140 kg/cm<sup>2</sup>. Le produit fluide est forcé à travers la plaque perforée 17 dans la porte d'amont et à travers la filière 14, celle-ci étant constituée d'un conduit cylindrique de 3,175 mm de diamètre et de 158 mm de longueur. Le temps de séjour dans l'extrudeuse est d'environ 1,5 mn. Aussitôt qu'il sort de la filière, le produit se dilate en un fil continu très poreux de matière solide congelée. La dilatation est provoquée par la vaporisation de l'eau surchauffée en vapeur et s'accompagne d'un refroidissement rapide du produit. Le fil continu de produits poreux congelé est transporté par une courroie mobile à travers une unité combinée de refroidissement et de séchage dans laquelle il est refroidi à la température ambiante environ et séché à une teneur en humidité finale d'environ 12 % par un courant d'air froid sec. Le produit qui est cassant et friable à ce stade est concassé à une grosseur inférieure à 0,42 mm. Il est soluble à 51 % dans l'eau froide et se disperse complètement dans l'eau chaude, formant une pâte visqueuse à 11 % de solides. La pâte se transforme en gel ferme lorsqu'elle est refroidie à 30 °C et vieillie pendant 24 heures.

*Exemple 18.* — Cet exemple illustre la préparation d'un amidon de maïs modifié à l'acide et gélatinisé. On répète l'exemple 1 avec les exceptions suivantes concernant les matières et les conditions opératoires :

1° L'amidon de maïs naturel est remplacé par un poids égal d'amidon de maïs modifié à l'acide à une teneur en humidité de 12 % sous forme de granules initiaux ayant une viscosité Brookfield de 50 centipoises à 79,5 °C, et une teneur en solides d'amidon de 10,5 % en poids;

2° La quantité d'eau ajoutée est de 8 parties de sorte que l'amidon humidifié contient 18 % d'eau (soit 22 % d'eau calculés sur la substance sèche);

3° La vis de l'extrudeuse tourne à 75 tr/mn;

4° Le temps de séjour de l'amidon dans le cylindre de l'extrudeuse est de 1 mn, et

Exemple n°	Matière première amidon	Agent de gonflement de l'amidon	Réactif modifiant l'amidon	Catalyseur de réaction	Température à la porte d'about °C	Vis tours/mn
2.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 33	Persulfate de potassium, 0,5.	Néant	150	100
3.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 32	Monochloracétate de sodium, 15.	Soude, 5	153	100
4.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 36	Épichlorhydrine, 0,1.	Soude, 0,5	151	100
5.....	Amidon de maïs naturel.	Eau, 37	$\beta$ -propiolactone, 12..	Soude, 5	—	100
6.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 33	Acétate de vinyle, 20.	<i>Idem</i>	155	100
7.....	Amidon de pomme de terre, 100.	Eau, 34	Persulfate de potassium, 0,5.	Néant	147	100
8.....	Amidon de maïs oxydé, 100.	Eau, 33	Acétate de vinyle, 20.	Soude, 5	149	100
9.....	Amidon de maïs oxydé, gélatinisé, 100.	Eau, 33	<i>Idem</i> .....	<i>Idem</i>	151	100
10.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 34	Persulfate de potassium, 0,5.	Néant	123	50
11.....	Éther hydroxyéthyl-lique d'amidon de maïs, 100.	Eau, 20	Acétate de vinyle, 10.	Carbonate de sodium, 5	182	100
12.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 49	Épichlorhydrine, 0,2.	Soude, 1	145	100
13.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 17 diméthyl sulf-oxyde, 23	Monochloracétate de sodium, 7,5.	Soude, 3	167	100
14.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 17 glycérol, 23	Monochloracétate de sodium, 7,5.	<i>Idem</i>	163	100
15.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 14,5 diméthyl sulf-oxyde, 23	Oxyde de propylène, 7.	Soude 0,5	166	100
16.....	Amidon de maïs naturel, 100.	Eau, 14,5 glycérol, 23	Oxyde de propylène, 7.	<i>Idem</i>	162	100

5° La température de l'amidon à la porte d'about de l'extrudeuse est d'environ 200 °C.

La masse liquide extrudée gonfle et se congèle en un fil continu poreux d'amidon gélatinisé solide à peu près de la même manière qu'à l'exemple 1. Le produit congelé est transporté par une courroie mobile à travers une unité combinée de refroidissement et de séchage, dans laquelle il est refroidi à environ 30 °C et séché à une teneur en humidité d'environ 12 % par un courant d'air froid sec. Le produit friable, concassé à une grosseur inférieure à 0,42 mm, a une solubilité dans l'eau froide de 77 % et se disperse complètement dans 10 parties d'eau chaude à 95 °C formant

une pâte à faible viscosité qui devient un gel ferme lorsqu'elle est refroidie à 30 °C et vieillie pendant 24 heures.

*Exemple 19.* — Cet exemple illustre la préparation d'un amidon de maïs oxydé gélatinisé. On répète l'exemple 1 avec les exceptions suivantes concernant les matières et les conditions opératoires :

1° L'amidon de maïs naturel est remplacé par un poids égal d'amidon de maïs oxydé à l'hypochlorite, à une teneur en humidité de 12 % sous forme de granules initiaux ayant une viscosité Brookfield de 6 centipoises à 79,5 °C, et une teneur en solides d'amidon de 10,5 % en poids;

Exemple n°	Teneur en humidité après broyage	Solubilité dans l'eau froide	Propriété de la pâte à l'eau chaude	Données analytiques
	%	%		
2.....	12,5	61	Fluide, trouble, se congelant.....	1,7 % teneur en carboxyle.
3.....	13	41	Fluide, épaisse, claire, ne se congelant pas...	
4.....	12	16	Épaisse, trouble, ne se congelant pas.....	
5.....	9	24	Épaisse, claire, ne se congelant pas.....	
6.....	10	25	<i>Idem</i> .....	3,8 % teneur en acétyl.
7.....	12	65	Fluide, claire, se congelant.....	1,6 % teneur en carboxyle.
8.....	11,5	48	Fluide, claire, ne se congelant pas.....	7,1 % teneur en acétyl.
9.....	11	67	<i>Idem</i> .....	6,6 % teneur en acétyl.
10.....	12	28	Fluide, trouble, se congelant.....	0,4 % teneur en carboxyle.
11.....	10,5	73	Visqueuse, claire, ne se congelant pas.....	
12.....	11	13	Fluide, trouble, ne se congelant pas.....	1,74 % teneur en carboxyle.
13.....	8	95	Visqueuse, claire, ne se congelant pas.....	
14.....	9	71	<i>Idem</i> .....	1,1 % teneur en carboxyle.
15.....	10	26	Fluide, trouble, ne se congelant pas.....	5,6 % teneur en hydroxypropyle.
16.....	10	17	<i>Idem</i> .....	6,8 % teneur en hydroxypropyle.

2° L'eau ajoutée forme 11 parties de sorte que l'amidon humidifié contient 20 % d'eau (soit 25 % d'eau calculés sur la substance sèche) ;

3° La vis de l'extrudeuse tourne à 100 tr/mn ;

4° Le temps de séjour est de 0,75 mn, et

5° La température de l'amidon à la porte d'amont de l'extrudeuse est d'environ 150 °C. L'extrusion, le gonflement et le séchage du produit sont similaires à ceux de l'exemple 2. Le produit final séché à environ 12 % d'humidité et broyé à une grosseur inférieure à 0,42 mm, a une solubilité dans l'eau froide de 100 % et se disperse facilement dans 10 parties d'eau à 95 °C pour donner une pâte à faible viscosité ne se congelant pas.

*Exemple 20.* — Cet exemple illustre la préparation d'un amidon de maïs dérivé gélatinisé.

L'exemple est répété avec les exceptions suivantes concernant la matière et les conditions opératoires :

1° L'amidon de maïs naturel est remplacé par un poids égal d'amidon dextriné à 12 % d'humidité sous forme de granules initiaux ayant une solubilité dans l'eau froide de 7 % et une viscosité Brookfield de 4,5 centipoises à 79,5 °C et une teneur en solides d'amidon de 10,5 % en poids ;

2° L'eau ajoutée forme 11 parties de sorte que l'amidon humidifié contient 20 % d'eau (soit 25 % d'eau sur la substance sèche) ;

3° La vis de l'extrudeuse tourne à 85 tr/mn ; le temps de séjour est de 40 secondes, et

4° La température de l'amidon à la porte d'amont de l'extrudeuse est d'environ 150 °C.

L'extrusion, le gonflement et le séchage du pro-

duit sont similaires à ceux de l'exemple 2. Le produit final séché à environ 12 % d'humidité et broyé à une grosseur inférieure à 0,149 mm, a une solubilité dans l'eau froide de 85 % et se disperse facilement dans 10 parties d'eau à 95 °C pour donner une pâte à faible viscosité qui s'épaissit sensiblement par refroidissement à 30 °C et vieillissement pendant 24 heures.

Bien que le mélangeage de l'amidon avec l'agent de gonflement (et éventuellement avec le réactif modifiant l'amidon) avant l'alimentation du mélange dans l'extrudeuse soit préféré comme indiqué dans les exemples précédents, on peut conduire la présente méthode en alimentant les matières séparément dans l'extrudeuse et en les mélangeant ensemble à l'aide de la vis d'extrudeuse.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet une méthode pour la préparation d'un produit d'amidon gélatinisé homogène ou d'un produit d'amidon modifié, ladite méthode étant caractérisée par les points suivants, considérés séparément ou en combinaisons diverses :

1° Pour préparer un produit d'amidon gélatinisé homogène, on forme une masse homogène fluide, chaude, de matière première amidon, et d'agent de gonflement de l'amidon, à une température et à une pression élevées, en traitant mécaniquement un mélange de matière première amidon et d'agent de gonflement de l'amidon dans une chambre confinée pendant environ 0,5 à 5 mn à une température dans l'intervalle d'environ 125-250 °C et à une pression sensiblement supérieure à la pression de vapeur autogène du mélange, et on transfère immédiatement après la matière dans une zone à pression et à température sensiblement inférieures, la proportion d'agents de gonflement de l'amidon étant de 22 % à 67 % en poids environ de la matière première amidon (calculée sur la substance sèche) et le traitement mécanique étant suffisant pour donner une élévation adiabatique de température d'au moins 50 °C dans la

masse traitée;

2° Pour préparer un produit d'amidon modifié, gélatinisé, homogène, on forme une masse homogène fluide chaude de matière première amidon, de réactif modifiant l'amidon et d'agent de gonflement de l'amidon et on amorce la réaction entre la matière première amidon et le réactif modifiant l'amidon en traitant mécaniquement un mélange de matière première amidon, de réactif modifiant l'amidon et d'agent de gonflement de l'amidon pendant environ 0,5 à 5 mn dans une chambre confinée à une température d'environ 125 °C à 250 °C et à une pression sensiblement supérieure à la pression de vapeur autogène de ce mélange à cette température et, immédiatement après, on transfère la masse fluide dans une zone à pression et température sensiblement réduites, la proportion de l'agent de gonflement de l'amidon étant d'environ 22 % à 67 % en poids de la matière première amidon (calculée sur la substance sèche) la proportion du réactif modifiant l'amidon étant d'environ 0,01 % à 50 % en poids de la matière première amidon (calculée sur la substance sèche) et le traitement mécanique étant suffisant pour donner une élévation adiabatique de température d'au moins environ 50 °C dans la masse traitée;

3° L'agent de gonflement de l'amidon est l'eau;

4° La proportion d'eau est d'environ 28 % à 40 % en poids de la matière première amidon (substance sèche);

5° L'intervalle de température de contrôle est d'environ 150 °C à 200 °C;

6° La masse traitée mécaniquement est transférée de la zone à température et pression élevées à travers une filière dans une zone à pression et température sensiblement réduites.

Société dite :

A. E. STALEY MANUFACTURING COMPANY

Par procuration :

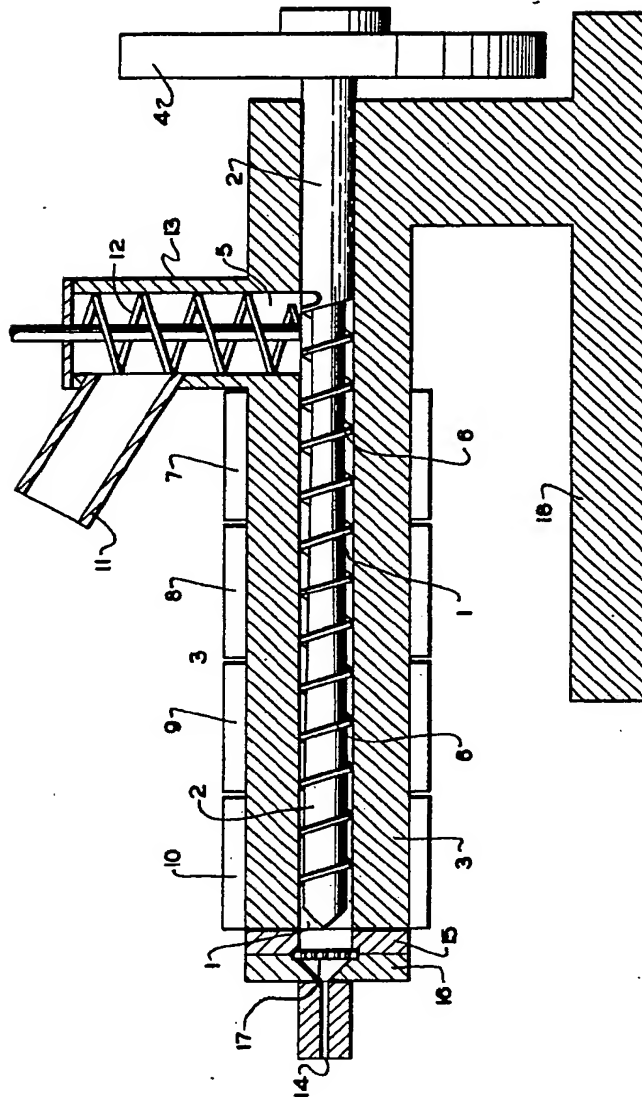
BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD

**Nº 1.321.699**

**Société dite :**

**Pl. unique**

**A. E. Staley Manufacturing Company**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**